

**AITi SERIES ALLOY SPUTTERING TARGET, WEAR RESISTANT AITi SERIES ALLOY HARD FILM AND FORMATION OF THE FILM**

**Publication number:** JP2000297365

**Publication date:** 2000-09-04

**Inventor:** ABE TOSHIHIKO; HASHIMOTO HITOSHI; BOKU  
YOUKO; SAITO YOSHINOBU; TAKEDA HIROMASA;  
OIKAWA HIROKATSU

**Applicant:** AGENCY IND SCIENCE TECHN; TOHOKU STEEL

**Classification:**

**- international:** C23C14/34; C23C14/34; (IPC1-7): C23C14/34;  
C22C14/00; C22C21/00

**- european:** C23C14/34B2

**Application number:** JP19990106118 19990414

**Priority number(s):** JP19990106118 19990414

**Report a data error here**

**Abstract of JP2000297365**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the hardness, oxidation resistance, adhesion with a base material or the like of a film formed on a cutting tool, a sliding member, a metal working tool or the like, to provide it with balanced characteristics, to execute stable film formation and to improve the service lives of the tools by allowing a sputtering target to have a specified compsn. **SOLUTION:** This AITi series alloy sputtering target is the one having a compsn. of  $Al_xTi_{1-x-y-z}M_yR_z$  (where M denotes one or more kinds of elements selected from W and Mo, R denotes one or more kinds of rare earth elements selected from Y, Ce, La, misch metals or the like, and  $0.05 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ , and  $0.0005 \leq z \leq 0.05$  are satisfied), the M moreover contains one or more kinds of elements selected from Si and Cr. The sputtering target can be produced by a melting method such as vacuum arc melting and plasma melting, and there is the need of melting in a vacuum or in an inert atmosphere. Moreover, it may also be produced by powder metallurgy in such a manner that Ti, Si and Al powders of prescribed particle sizes are mixed in prescribed ratio.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-297365  
(P2000-297365A)

(43)公開日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	A 4 K 0 2 9
C 2 2 C 14/00		C 2 2 C 14/00	Z
21/00		21/00	N

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-106118

(22)出願日 平成11年4月14日(1999.4.14)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

(71)出願人 000222048

東北特殊鋼株式会社

宮城県柴田郡村田町大字村田字西ヶ丘23

(74)上記1名の代理人 100093296

弁理士 小越 勇

(72)発明者 阿部 利彦

宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号

東北工業技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 A l T i 系合金スパッタリングターゲット及び耐摩耗性A l T i 系合金硬質皮膜並びに同皮膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】 切削工具、摺動部材、金属加工工具等に形成する皮膜の硬さ(耐摩耗性)、耐酸化性、母材との密着性等を向上させるとともに、バランスの取れた特性を備え、安定した皮膜の形成と該皮膜を形成した工具等の寿命を向上させる。

【解決手段】  $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはSi、Cr、W、Moから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるA l T i 系合金スパッタリングターゲット及び同組成からなる耐摩耗性A l T i 系合金硬質皮膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $AlTi$  系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、 $M$ は $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上、 $R$ は $Y$ 、 $Ce$ 、 $La$ 、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とする $AlTi$ 系合金スパッタリングターゲット。

【請求項2】  $M$ 、すなわち $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上の組成範囲 $y$ が、 $0.1 < y \leq 0.25$ であることを特徴とする請求項1記載の $AlTi$ 系合金スパッタリングターゲット。

【請求項3】 硬質皮膜の組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、 $M$ は $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上、 $R$ は $Y$ 、 $Ce$ 、 $La$ 、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とする耐摩耗性 $AlTi$ 系合金硬質皮膜。

【請求項4】  $M$ 、すなわち $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上の組成範囲 $y$ が、 $0.1 < y \leq 0.25$ であることを特徴とする請求項3記載の耐摩耗性 $AlTi$ 系合金硬質皮膜。

【請求項5】  $AlTi$ 系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、 $M$ は $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上、 $R$ は $Y$ 、 $Ce$ 、 $La$ 、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )である $AlTi$ 系合金スパッタリングターゲットを窒素雰囲気中でスパッタリングすることを特徴とする、硬質皮膜の組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、 $M$ は $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上、 $R$ は $Y$ 、 $Ce$ 、 $La$ 、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )である耐摩耗性 $AlTi$ 系合金硬質皮膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、切削、穿孔、フライス加工等の切削工具、軸受け等の摺動部材、あるいは金型等の成形加工工具等に適用される耐摩耗性皮膜形成に好適な $AlTi$ 系合金スパッタリングターゲット及び耐摩耗性 $AlTi$ 系合金硬質皮膜並びに同皮膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、上記のような切削工具、摺動部材、金属加工工具等の耐摩耗性表面硬化膜として、高硬

度の窒化チタン( $TiC$ )や炭窒化チタン( $TiCN$ )が使用されてきたが、最近では切削等の加工工具等の使用コスト低減を目的としてこれらの皮膜の長寿命化及びさらに特性を向上させた耐摩耗性表面硬化膜の開発が要求されている。このため、従来の窒化チタンや炭窒化チタン膜に替わるものとして $AlTi$ 合金膜又はこの炭化膜、窒化膜、あるいは炭窒化膜を耐摩耗性表面硬化膜として使用する提案がなされた。これらの膜は高温域における耐酸化性、耐摩耗性、さらには被覆される機材(母材)との密着性が上記の窒化チタンや炭窒化チタン膜よりも一段と向上したので、それなりの評価を得たが、耐酸化性や耐摩耗性の点で上記に要求される特性をまだ十分に満足させるものとは言えなかった。

【0003】このようなことから、最近では炭窒化 $AlTi$ 合金膜として、 $Si$ を0.1%以下添加して硬度を高める提案がなされた(特許第02793773号)。しかし、切削工具、摺動部材、金属加工工具等に使用される特性は、皮膜の硬さ、耐酸化性、母材との密着性等の総合評価で決まるもので、最終的にはその目的に応じた特性を発揮し、かつ持続する寿命の問題である。このような観点からみて、上記0.1%以下の $Si$ を添加した炭窒化 $AlTi$ 合金膜は、総合的な工具寿命の点でかならずしも満足できるものとは言えなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上から、本発明は切削工具、摺動部材、金属加工工具等に形成する皮膜の硬さ(耐摩耗性)、耐酸化性、母材との密着性等を向上させるとともに、バランスの取れた特性を備え、安定した皮膜の形成と該皮膜を形成した工具等の寿命を十分に向上させることを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、皮膜の硬さ及び耐酸化性を一段と向上させ、最終的に工具等の硬質耐摩耗性皮膜の特性を維持しかつ寿命を延ばすことにより、上記問題点を解決できることの知見を得た。この知見に基づき、本発明は(1) $AlTi$ 系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、 $M$ は $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上、 $R$ は $Y$ 、 $Ce$ 、 $La$ 、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とする $AlTi$ 系合金スパッタリングターゲット、(2) $M$ 、すなわち $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上の組成範囲 $y$ が、 $0.1 < y \leq 0.25$ であることを特徴とする上記(1)記載の $AlTi$ 系合金スパッタリングターゲット、(3)硬質皮膜の組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、 $M$ は $Si$ 、 $Cr$ 、 $W$ 、 $Mo$ から選択した元素の1種以上、 $R$ は $Y$ 、 $Ce$ 、 $La$ 、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の

1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とする耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜、(4)M、すなわちSi、Cr、W、Moから選択した元素の1種以上の組成範囲yが、 $0.1 < y \leq 0.25$ であることを特徴とする上記(3)記載の耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜、(5)AlTi系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはSi、Cr、W、Moから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるAlTi系合金スパッタリングターゲットを窒素雰囲気中でスパッタリングすることを特徴とする、硬質皮膜の組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはSi、Cr、W、Moから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )である耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜の形成方法、を提供するものである。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のAlTi系合金スパッタリングターゲットは、真空アーク溶解、プラズマ溶解、電子ビーム溶解、誘導溶解等の溶製法によって製造できる。これらの溶解に際してはガス、特に酸素の混入が著しく、また上記アルミニウム、チタン、シリコンはいずれも酸素のと結合力が強いので、いずれの場合にも真空中又は不活性中で溶解することが必要である。また、溶解、凝固過程において偏析の発生や結晶粒が粗大化しないように、加工及び温度コントロールを実施して製造する。

【0007】上記溶製法によるもの以外に粉末冶金法によって製造することもできる。この粉末冶金法によって製造する場合、例えば、原料粉末としてそれぞれ平均粒径 $150 \mu m$ 以下のTi粉末、Si粉末、同希土類元素、Al粉末を本発明の組成となる所定の比率に配合し、これらをボールミル混合し、乾燥して混合粉とする。原料粉としては、さらに微細なアトマイズ粉を使用することができる。

【0008】上記焼結用粉末は例えばメカニカルアロイング法により所定の比率に予め合金化したTiAl又はTiAlSi (希土類)合金粉末を用いることができる。いずれの場合にも、微細かつ均一な混合粉末を使用した場合には焼結体の密度が高く、その結果均一かつ緻密なターゲットが得られ、またスパッタリングにより成膜条件も安定し、均一微細な組織の皮膜が形成できるといふ利点がある。

【0009】上記混合粉砕粉をモールドに入れ予備成形した後、例えば冷間静水圧処理(CIP処理)し、さら

に $500 \sim 600^\circ C$ 、圧力 $700 Kgf/cm^2$ 以上の条件でホットプレス処理(HP処理)するか、又はCIP処理した後、同様に $500 \sim 600^\circ C$ 、圧力 $700 Kgf/cm^2$ 以上の条件で熱間静水圧処理(HIP処理)して高密度(相対密度99%以上であることが望ましい)の焼結体とする。CIP処理、HP処理、HIP処理等の温度、圧力等の条件は上記に限らず、原料の種類又は目的とする焼結体の密度等を考慮して他の条件を設定してもよい。また、上記のようなCIP処理、HP処理、HIP処理等に替えて、黒鉛製のモールドに混合粉末を充填し、これを上下ダイ(電極)間で圧縮しながらパルス通電を行い焼結合成を行う、パルス通電焼結合成法により焼結体とすることもできる。この場合、特に上記メカニカルアロイ粉を使用すると緻密かつ均一な焼結体を得ることができる。

【0010】上記の溶製法又は粉末冶金法によって得られたインゴット又は焼結体からターゲット形状に切り出し、組成が $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはSi、Cr、W、Moから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるAlTi系合金ターゲット材を得る。該スパッタリングターゲットにおけるAlの量、すなわちxは $0.05 \leq x \leq 0.7$ とする。下限の0.05未満ではスパッタリングにより成膜(窒化膜)した場合に、該膜の耐酸化性が不十分となり、又上限値0.7を超えると、該皮膜の靱性が低下し母材から剥離し易くなるので上記範囲とする。MすなわちSi、Cr、W、Moから選択した元素が下限値0.02未満では耐酸化性と硬度が不十分となり、上限値0.25を超えると皮膜の密着性が低下し剥離し易くなるので、上記の範囲とする。特に、耐酸化性をより向上させるためには $0.1 < y \leq 0.25$ の範囲とするのが望ましい。Rすなわち希土類元素は、微量の添加で極めて効果的に耐酸化性を向上させる。しかし、下限値0.0005未満では添加による効果がなく耐酸化性不十分となり、また上限値0.05を超えると希土類元素が偏析(濃縮)し、かえって耐酸化性が劣化するので上記範囲とする。このターゲットはさらに、銅製のバックングプレートにろう付け等の手段により接合し、これをスパッタチャンバ内に挿入し、窒素ガスとアルゴンガス等の希薄混合ガス雰囲気において、反応性スパッタリングを実施する。これによ

て、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはSi、Cr、W、Moから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )である耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜を得ることができる。皮膜の厚みは剥離強度との兼ね合いから $1 \sim 10 \mu$

mとするのが良いが、製品に応じてそれ以上の膜厚とすることもできる。このようにして得た硬質皮膜は硬度が高く、耐酸化性に優れ、母材との密着性が良好で、工具等の寿命が大きく向上するという著しい特徴を有している。

#### 【0011】

【実施例および比較例】次に、本発明を実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例は好適な例を示し、かつ本発明の理解を容易にするためのものであり、これらの例によって本発明が制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲における他の態様および例は、当然本発明に含まれるものである。

【0012】（実施例1～6）原料粉末として平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下のTi粉末、平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下のSi粉末、同各種希土類元素の粉末、平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下のAl粉末を、それぞれ表1（実施例1～6に相当）に示す比率に配合し（表1では窒化物の配合を示すが、ほぼこの配合率となるように調整する）、これらをボールミル混合し、乾燥して混合粉とした。次に、この混合粉砕粉をモールドに入れ予備成形した後、冷間静水圧処理（CIP処理）した後、 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $750\text{Kg f/cm}^2$ の条件でホットプレス処理（HP処理）した。これにより相対密度99.8%の焼結体を得られた。

【0013】このようにして得た焼結体からターゲット形状に切り出し、さらに銅製のバックングプレートにろう付けにより接合してスパッタリング用ターゲットとした。このターゲットをスパッタチャンバ内に挿入し、窒

素ガスとアルゴンガスの希薄混合ガス雰囲気下において、反応性スパッタリングを実施した。母材には切削工具として使用されるタングステンカーバイド（WC）を用いた。皮膜の厚みは $5\mu\text{m}$ とした。このようにして形成した皮膜の組成をMA（マイクロアナライザー）により分析すると共に、皮膜を形成したタングステンカーバイド切削工具による切削試験を実施し、皮膜の硬さの測定、耐酸化性試験、密着性の評価、及び寿命の判定（切削試験）を行った。この結果を表1に示す。なお、表1における希土類元素0.001（4桁）の数値が含まれることによって、合計量が100を超えることを意味しない。すなわち、他成分（Al、Ti、Si）の有効3桁の数値の枠内にあり（に吸収され）、希土類元素0.001を含めて合計量は100を意味する。耐酸化性試験及び切削試験の条件は次の通りである。

（耐酸化性試験条件）

- ・温度： $1000^{\circ}\text{C}$
- ・時間：60時間
- ・雰囲気：大気

（切削試験条件）

- ・被削材：SKD61（HRC52）
- ・切削速度： $30\text{m/min}$
- ・切り込み：半径方向 1mm、軸方向 5mm
- ・送り： $0.05\sim 0.07\text{mm/刃}$
- ・切削方式：ダウンカット
- ・潤滑：乾式 ブローなし

#### 【0014】

【表1】

	組成	硬質膜硬さ MPa	耐酸化性 TG/mg	密着性	切削寿命 M
実施例 1	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.48</sub> Si <sub>0.05</sub> Y <sub>0.001</sub> ) N	33,000	0.20	◎	75
実施例 2	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.45</sub> W <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.001</sub> ) N	32,500	0.15	◎	60
実施例 3	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.43</sub> Cr <sub>0.05</sub> La <sub>0.001</sub> ) N	34,500	0.22	◎	65
実施例 4	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.55</sub> Si <sub>0.05</sub> Y <sub>0.001</sub> ) N	30,600	0.13	◎	82
実施例 5	(Al <sub>0.45</sub> Ti <sub>0.25</sub> Mo <sub>0.10</sub> Y <sub>0.001</sub> ) N	31,700	0.08	◎	63
実施例 6	(Al <sub>0.65</sub> Ti <sub>0.3</sub> Si <sub>0.04</sub> Y <sub>0.01</sub> ) N	32,000	0.07	◎	88
比較例 1	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.50</sub> ) N	26,000	2.20	◎	0.5
比較例 2	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.15</sub> Cr <sub>0.55</sub> )N	10,000	2.12	○	0.8
比較例 3	(Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.33</sub> Si <sub>0.05</sub> Y <sub>0.10</sub> ) N	33,000	10.0	×	0.7

【0015】表1から明らかなように、実施例1～6の硬質膜の硬さ(HμV)は、30,600～34,500MPaに達し、良好な硬さを有しており、密着性もいずれも良好であった。また、耐酸化性試験によると、TG/mgは0.07から0.22の範囲であり耐食性に極めて優れていることが分かる。総合的な評価として、切削寿命は60～88Mに達し、極めて良好な結果が得られた。

【0016】(比較例1～3)上記実施例と同条件で、表1に示す組成のターゲットを作製し、タングステンカーバイド切削工具に5μmの皮膜を形成し、同条件で皮膜の組成のマイクロアナライザーによる組成分析、皮膜の硬さの測定、耐酸化性試験、密着性の評価、及び寿命の判定(切削試験)を行った。この結果を実施例と対比して表1に示す。比較例1は硬質膜の硬さ(HμV)が26,000MPaで、ある程度良好な硬さを有し、密着性も良好であるが、耐酸化性試験によるTG/mgは

2.20となり耐食性が極めて悪い。また総合的な評価として、切削寿命は0.5Mであり極めて悪い結果となった。比較例2については密着性がやや良いが、硬質膜の硬さ(HμV)は10,000MPa、耐酸化性試験によるTG/mgは2.12、切削寿命は0.8Mであり、いずれも極めて悪い結果となった。比較例3は、硬質膜の硬さを増加させるために希土類を添加したものであるが、Si量が低いため密着性に劣り、耐酸化性試験によるTG/mgは10.0で著しく悪い。そして切削寿命は0.7Mであり極めて悪い結果となった。

#### 【0017】

【発明の効果】以上、本発明はAlTiN系合金からなる皮膜に、Si、Cr、W、Moから選択した元素の1種以上を0.02～0.25%（トータル量として）含有させ、またY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上を0.05～0.7%含有させることにより、母材との密着性等を良好に

し、特に皮膜の硬さ及び耐酸化性を大幅に向上させて、バランスの取れた特性を備えた皮膜を形成することができる。本発明は上記の通り、この皮膜の形成に使用することのできるスパッタリングターゲット及び耐摩耗性A

lTi系合金硬質皮膜の形成方法を提供するものであるが、これによって、切削工具、摺動部材、金属加工工具等の寿命を大きく延ばすことができるという優れた効果を有する。

# 【手続補正書】

【提出日】平成12年4月18日(2000.4.18)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】AlTi系合金スパッタリングターゲット及び耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜並びに同皮膜の形成方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 AlTi系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_xTi_{1-x-y-z}M_yR_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とするAlTi系合金スパッタリングターゲット。

【請求項2】 上記Mがさらに、Si又はCrから選択した元素の1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載のAlTi系合金スパッタリングターゲット。

【請求項3】 硬質皮膜の組成が、 $Al_xTi_{1-x-y-z}M_yR_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とする耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜。

【請求項4】 上記Mがさらに、Si又はCrから選択した元素の1種以上を含有することを特徴とする請求項3記載の耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜。

【請求項5】 AlTi系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_xTi_{1-x-y-z}M_yR_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるAlTi系合金スパッタリングターゲットを窒素雰囲気中でスパッタリングすることを特徴とする、硬質皮膜の組成

が $Al_xTi_{1-x-y-z}M_yR_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )の窒化物である耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、切削、穿孔、フライス加工等の切削工具、軸受け等の摺動部材、あるいは金型等の成形加工工具等に適用される耐摩耗性皮膜形成に好適なAlTi系合金スパッタリングターゲット及び耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜並びに同皮膜の形成方法に関する。

### 【0002】

【従来の技術】従来、上記のような切削工具、摺動部材、金属加工工具等の耐摩耗性表面硬化膜として、高硬度の窒化チタン(TiN)や炭窒化チタン(TiCN)が使用されてきたが、最近では切削等の加工工具等の使用コスト低減を目的としてこれらの皮膜の長寿命化及びさらに特性を向上させた耐摩耗性表面硬化膜の開発が要求されている。このため、従来の窒化チタンや炭窒化チタン膜に替わるものとしてAlTi合金膜又はこの炭化膜、窒化膜、あるいは炭窒化膜を耐摩耗性表面硬化膜として使用する提案がなされた。これらの膜は高温域における耐酸化性、耐摩耗性、さらには被覆される機材(母材)との密着性が上記の窒化チタンや炭窒化チタン膜よりも一段と向上したので、それなりの評価を得たが、耐酸化性や耐摩耗性の点で上記に要求される特性をまだ十分に満足させるものとは言えなかった。

【0003】このようなことから、最近では炭窒化AlTi合金膜として、Siを0.1%以下添加して硬度を高める提案がなされた(特許第02793773号)。しかし、切削工具、摺動部材、金属加工工具等に使用される特性は、皮膜の硬さ、耐酸化性、母材との密着性等の総合評価で決まるもので、最終的にはその目的に応じた特性を発揮し、かつ持続する寿命の問題である。このような観点からみて、上記0.1%以下のSiを添加した炭窒化AlTi合金膜は、総合的な工具寿命の点でかならずしも満足できるものとは言えなかった。

### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上から、本発明は切削工具、摺動部材、金属加工工具等に形成する皮膜の硬さ(耐摩耗性)、耐酸化性、母材との密着性等を向上させるとともに、バランスの取れた特性を備え、安定した皮膜の形成と該皮膜を形成した工具等の寿命を十分に向上させることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、皮膜の硬さ及び耐酸化性を一段と向上させ、最終的に工具等の硬質耐摩耗性皮膜の特性を維持しかつ寿命を延ばすことにより、上記問題点を解決できることの知見を得た。この知見に基づき、本発明は(1) AlTi系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とするAlTi系合金スパッタリングターゲット、(2) 上記Mがさらに、Si又はCrから選択した元素の1種以上を含有することを特徴とする上記(1)記載のAlTi系合金スパッタリングターゲット、(3) 硬質皮膜の組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、W又はMoから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であることを特徴とする耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜、(4) 上記Mがさらに、Si又はCrから選択した元素の1種以上を含有することを特徴とする上記(3)記載の耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜、(5) AlTi系合金スパッタリングターゲットの組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるAlTi系合金スパッタリングターゲットを窒素雰囲気中でスパッタリングすることを特徴とする、硬質皮膜の組成が、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )の窒化物である耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜の形成方法、を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のAlTi系合金スパッタリングターゲットは、真空アーク溶解、プラズマ溶解、電子ビーム溶解、誘導溶解等の溶製法によって製造できる。これらの溶解に際してはガス、特に酸素の混入が著しく、また上記アルミニウム、チタン、シリコンはいずれも酸素との結合力が強いので、いずれの場合にも真空中又は不活性中で溶解することが必要である。また、溶解、凝固過程において偏析の発生や結晶粒が粗大化しないように、加工及び温度コントロールを実施して製造する。

【0007】上記溶製法によるもの以外に粉末冶金法によって製造することもできる。この粉末冶金法によって製造する場合、例えば、原料粉末としてそれぞれ平均粒径 $150 \mu m$ 以下のTi粉末、Si粉末、同希土類元素、Al粉末を本発明の組成となる所定の比率に配合し、これらをボールミル混合し、乾燥して混合粉とする。原料粉としては、さらに微細なアトマイズ粉を使用することができる。

【0008】上記焼結用粉末は例えばメカニカルアロイング法により所定の比率に予め合金化したTiAl又はTiAlSi(希土類)合金粉末を用いることができる。いずれの場合にも、微細かつ均一な混合粉末を使用した場合には焼結体の密度が高く、その結果均一かつ緻密なターゲットが得られ、またスパッタリングにより成膜条件も安定し、均一微細な組織の皮膜が形成できるといふ利点がある。

【0009】上記混合粉碎粉をモールドに入れ予備成形した後、例えば冷間静水圧処理(CIP処理)し、さらに $500 \sim 600^\circ C$ 、圧力 $700 Kgf/cm^2$ 以上の条件でホッドプレス処理(HP処理)するか、又はCIP処理した後、同様に $500 \sim 600^\circ C$ 、圧力 $700 Kgf/cm^2$ 以上の条件で熱間静水圧処理(HIP処理)して高密度(相対密度99%以上であることが望ましい)の焼結体とする。CIP処理、HP処理、HIP処理等の温度、圧力等の条件は上記に限らず、原料の種類又は目的とする焼結体の密度等を考慮して他の条件を設定してもよい。また、上記のようなCIP処理、HP処理、HIP処理等に替えて、黒鉛製のモールドに混合粉末を充填し、これを上下ダイ(電極)間で圧縮しながらパルス通電を行い焼結合成を行う、パルス通電焼結合成法により焼結体とすることもできる。この場合、特に上記メカニカルアロイ粉を使用すると緻密かつ均一な焼結体を得ることができる。

【0010】上記の溶製法又は粉末冶金法によって得られたインゴット又は焼結体からターゲット形状に切り出し、組成が $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の

1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )であるAlTi系合金ターゲット材を得る。該スパッタリングターゲットにおけるAlの量、すなわちxは $0.05 \leq x \leq 0.7$ とする。下限の0.05未満ではスパッタリングにより成膜(窒化膜)した場合に、該膜の耐酸化性が不十分となり、又上限値0.7を超えると、該皮膜の靱性が低下し母材から剥離し易くなるので上記範囲とする。MすなわちW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上の下限値0.02未満では耐酸化性と硬度が不十分となり、上限値0.25を超えると皮膜の密着性が低下し剥離し易くなるので、上記の範囲とする。特に、耐酸化性をより向上させるためには $0.1 < y \leq 0.25$ の範囲とするのが望ましい。Rすなわち希土類元素は、微量の添加で極めて効果的に耐酸化性を向上させる。しかし、下限値0.0005未満では添加による効果がなく耐酸化性不十分となり、また上限値0.05を超えると希土類元素が偏析(濃縮)し、かえって耐酸化性が劣化するので上記範囲とする。このターゲットはさらに、銅製等のバックングプレートにろう付け等の手段により接合し、これをスパッタチャンバ内に挿入し、窒素ガスとアルゴンガス等の希薄混合ガス雰囲気下において、反応性スパッタリングを実施する。これによって、 $Al_x Ti_{1-x-y-z} M_y R_z$  (但し、MはW又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上、RはY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上、 $0.05 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ )である耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜を得ることができる。皮膜の厚みは剥離強度との兼ね合いから1~10 $\mu m$ とするのが良いが、製品に応じてそれ以上の膜厚とすることもできる。このようにして得た硬質皮膜は硬度が高く、耐酸化性に優れ、母材との密着性が良好で、工具等の寿命が大きく向上するという著しい特徴を有している。

#### 【0011】

【実施例および比較例】次に、本発明を実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例は好適な例を示し、かつ本発明の理解を容易にするためのものであり、これらの例によって本発明が制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲における他の態様および例は、当然本発明に含まれるものである。

【0012】(実施例1及び2)原料粉末として平均粒径150 $\mu m$ 以下のTi粉末、平均粒径150 $\mu m$ 以下の元素Mの粉末、同各種希土類元素の粉末、平均粒径150 $\mu m$ 以下のAl粉末を、それぞれ表1(実施例1~6に相当)に示す比率に配合し(表1では窒化物の配合を示すが、ほぼこの配合率となるように調整する)、これらをボールミル混合し、乾燥して混合粉とした。次に、この混合粉砕粉をモールドに入れ予備成形した後、冷間静水圧処理(CIP処理)した後、500~600 $^{\circ}C$ 、圧力750Kg $f/cm^2$ の条件でホットプレス処理(HP処理)した。これにより相対密度99.8%の焼結体が得られた。

【0013】このようにして得た焼結体からターゲット形状に切り出し、さらに銅製のバックングプレートにろう付けにより接合してスパッタリング用ターゲットとした。このターゲットをスパッタチャンバ内に挿入し、窒素ガスとアルゴンガスの希薄混合ガス雰囲気下において、反応性スパッタリングを実施した。母材には切削工具として使用されるタングステンカーバイド(WC)を用いた。皮膜の厚みは5 $\mu m$ とした。このようにして形成した皮膜の組成をMA(マイクロアナライザー)により分析すると共に、皮膜を形成したタングステンカーバイド切削工具による切削試験を実施し、皮膜の硬さの測定、耐酸化性試験、密着性の評価、及び寿命の判定(切削試験)を行った。この結果を表1に示す。なお、表1における希土類元素0.001(4桁)の数値が含まれることによって、合計量が100を超えることを意味しない。すなわち、他成分(Al、Ti、Si)の有効3桁の数値の枠内にあり(に吸収され)、希土類元素0.001を含めて合計量は100を意味する。耐酸化性試験及び切削試験の条件は次の通りである。

(耐酸化性試験条件)

- ・温度: 1000 $^{\circ}C$  ・時間: 60時間
- ・雰囲気: 大気

(切削試験条件)

- ・被削材: SKD61 (HRC52)
- ・切削速度: 30m/min
- ・切り込み: 半径方向 1mm、軸方向 5mm
- ・送り: 0.05~0.07mm/刃
- ・切削方式: ダウンカット
- ・潤滑: 乾式 ブローなし

【0014】

【表1】

	組成	硬質膜硬さ MPa	耐酸化性 TG/mg	密着性	切削寿命 M
実施例 1	(Al <sub>0.15</sub> Ti <sub>0.85</sub> W <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.01</sub> ) N	32,500	0.15	◎	60
実施例 2	(Al <sub>0.15</sub> Ti <sub>0.85</sub> Mo <sub>0.15</sub> Y <sub>0.01</sub> ) N	31,700	0.08	◎	63
比較例 1	(Al <sub>0.15</sub> Ti <sub>0.85</sub> )N	26,000	2.20	◎	0.5
比較例 2	(Al <sub>0.15</sub> Ti <sub>0.85</sub> Cr <sub>0.15</sub> )N	10,000	2.12	○	0.8
比較例 3	(Al <sub>0.15</sub> Ti <sub>0.85</sub> Si <sub>0.05</sub> Y <sub>0.01</sub> ) N	33,000	10.0	×	0.7

【0015】表1から明らかなように、実施例1及び2の硬質膜の硬さ(HμV)は、32,500及び31,700MPaに達し、良好な硬さを有しており、密着性もいずれも良好であった。また、耐酸化性試験によると、TG/mgはそれぞれ0.15及び0.08であり耐食性に極めて優れていることが分かる。総合的な評価として、切削寿命は60M及び63Mに達し、極めて良好な結果が得られた。

【0016】(比較例1～3)上記実施例と同条件で、表1に示す組成のターゲットを作製し、タングステンカーバイド切削工具に5μmの皮膜を形成し、同条件で皮膜の組成のマイクロアナライザーによる組成分析、皮膜の硬さの測定、耐酸化性試験、密着性の評価、及び寿命の判定(切削試験)を行った。この結果を実施例と対比して表1に示す。比較例1は硬質膜の硬さ(HμV)が26,000MPaで、ある程度良好な硬さを有し、密着性も良好であるが、耐酸化性試験によるTG/mgは2.20となり耐食性が極めて悪い。また総合的な評価として、切削寿命は0.5Mであり極めて悪い結果となった。比較例2については密着性がやや良いが、硬質膜の硬さ(HμV)は10,000MPa、耐酸化性試験によるTG/mgは2.12、切削寿命は0.8Mであ

り、いずれも極めて悪い結果となった。比較例3は、硬質膜の硬さを増加させるために希土類を添加したものであるが、Si量が低いため密着性に劣り、耐酸化性試験によるTG/mgは10.0で著しく悪い。そして切削寿命は0.7Mであり極めて悪い結果となった。

【0017】

【発明の効果】以上、本発明はAlTiN系合金からなる皮膜に、W又はMoから選択した元素の1種以上、又はW若しくはMoから選択した元素の1種以上及びSi若しくはCrから選択した元素の1種以上を0.02～0.25%(トータル量として)含有させ、またY、Ce、La、ミッシュメタル等の希土類元素から選択した元素の1種以上を0.05～0.7%含有させることにより、母材との密着性等を良好にし、特に皮膜の硬さ及び耐酸化性を大幅に向上させて、バランスの取れた特性を備えた皮膜を形成することができる。本発明は上記の通り、この皮膜の形成に使用することのできるスパッタリングターゲット及び耐摩耗性AlTi系合金硬質皮膜の形成方法を提供するものであるが、これによって、切削工具、摺動部材、金属加工工具等の寿命を大きく延ばすことができるという優れた効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 等  
宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号  
東北工業技術研究所内  
(72)発明者 朴 容浩  
宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号  
東北工業技術研究所内  
(72)発明者 齋藤 吉信  
宮城県柴田郡村田町大字村田字西ヶ丘23  
東北特殊鋼株式会社内

(72)発明者 武田 裕正  
宮城県柴田郡村田町大字村田字西ヶ丘23  
東北特殊鋼株式会社内  
(72)発明者 及川 広勝  
宮城県柴田郡村田町大字村田字西ヶ丘23  
東北特殊鋼株式会社内  
Fターム(参考) 4K029 BA21 BA23 BC02 BD04 BD05  
CA05 DC04